

434.538

PATENTE DE INVENCION

=====
Ref: SC 4376.

Int. Cl.: C08J, B32B // H01B

Memoria Descriptiva

sobre:

Procedimiento para preparar películas compuestas.

=====

Solicitante: RHONE-POULENC INDUSTRIES, entidad francesa, residente en 22, avenue Montaigne - Paris, Francia.

=====

El presente invento se refiere a un procedimiento para preparar nuevas películas compuestas de poliamida-imidas.

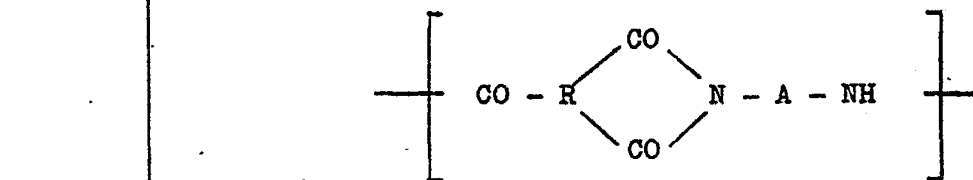
Sabido es que las poliamida-imidas en general, y más particularmente aquellas cuyo esqueleto

5 hidrocarbonado es esencialmente aromático, poseen una excelente resistencia frente a la degradación tanto térmica como química, así como buenas propiedades eléctricas. Este conjunto de propiedades explica que estos productos hayan suscitado muy rápidamente interés como materiales de aislamiento para la industria eléctrica, esencialmente en forma de barniz de enlucido.

10 Sin embargo, esta técnica de revestimiento se hace con frecuencia inutilizable cuando se trata de aislar conductores sometidos a cargas físicas importantes en el curso de la confección del conjunto a que pertenecen, o bien que estén llamados a sufrir cargas de amplitud relativamente elevadas en el curso del funcionamiento. Para satisfacer estas exigencias, sería necesario disponer de películas que poseyeran cualidades mecánicas elevadas y fuesen capaces de adherirse al metal conductor de electricidad, pudiendo hacer al propio tiempo de revestimiento.

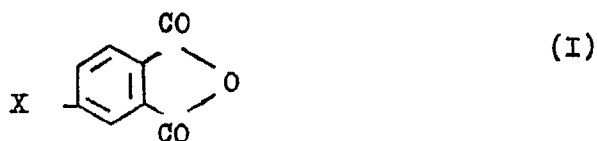
15 El fin del presente invento reside en la obtención de películas que satisfagan estas exigencias.

20 El objeto del presente invento es la producción de una película compuesta caracterizada por el hecho de que está constituida por al menos dos películas a) y b) superpuestas cuyas superficies en contacto están soldadas entre sí, estando constituida la película a) esencialmente por una poliamida-imida que comprende una sucesión de motivos de fórmula

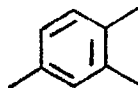


5 en la cual R representa un radical orgánico trivalente que
comprende al menos dos átomos de carbono, y A representa un
radical divalente que contiene al menos un núcleo bencénico,
presentando esta película a) una estructura esencialmente uni
plana axial (estando determinada esta estructura según el mé-
todo descrito por C.J. HEFFELFINGER y R.L. BURTON, Journal of
Polymer Science 47 289-306), estando por otra parte consti-
tuida la película b) esencialmente por un copolímero de tetra-
fluoretileno y de hexafluorpropileno (denominado en lo suce-
sivo polímero fluorado).

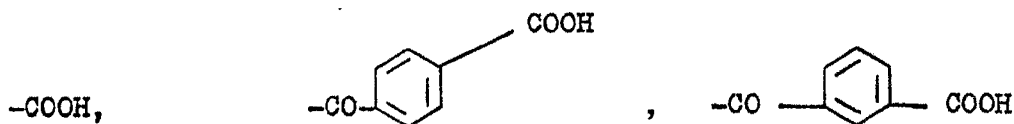
10 Entre las poliamida-imidas utilizables, pueden men-
cionarse las que se obtienen a partir de un anhídrido aromá-
tico de fórmula general



teniendo R en este caso por fórmula:



en la cual el símbolo X puede representar un agrupamiento
como:



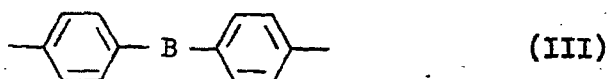
y de un derivado difuncional de fórmula general:



en la cual:

el símbolo A representa un radical divalente que contiene al menos un núcleo bencénico, tal como m-fenileno, p-fenileno, p,p'-difenileno o

5



pudiendo representar el símbolo B un agrupamiento divalente tal como -O-, -CH₂-, -C(CH₃)₂-, -SO₂- ó -N=N- y el símbolo Y puede representar un agrupamiento -NCO o un agrupamiento de fórmula -NHCOOR' en la cual R' representa un radical alquilo que posee de 1 a 6 átomos de carbono o un radical fenilo o metilfenileno.

10

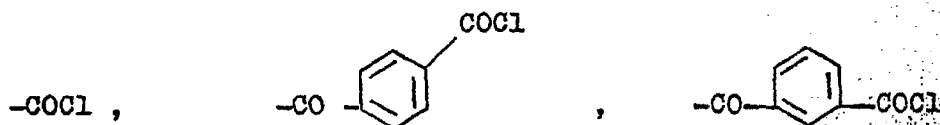
Poliamida-imidas igualmente utilizables son aquellas que se obtienen a partir de un anhídrido de fórmula general:

15



en la cual el símbolo Z puede representar un agrupamiento tal como:

20



25

y de una diamina bprimaria de fórmula general:



en la cual el símbolo A posee la significación dada anteriormente.

30

Entre los copolímeros de tetrafluoretileno y de hexa-

fluorpropileno utilizables, pueden citarse esencialmente los que contienen 5 a 50 % en peso de hexafluorpropileno, con preferencia 7 a 27 %. Tales copolímeros se describen en particular en la patente americana nº 2 833 686.

5 La película b) de polímero fluorado es ventajosamente una película cuya superficie soldada a la poliamida-imida ha sido tratada por descargas eléctricas (lo que mejora su aptitud a la adherencia; procedimiento descrito por ejemplo en la patente francesa 1 296 789). Puede también utilizarse una película de polímero fluorado tratada por descargas eléctricas sobre sus dos superficies, lo que permite producir películas compuestas de más de dos capas, o incluso una película compuesta capaz de adherirse sobre sí misma.

10 El espesor de la película a) de poliamida-imida se halla generalmente comprendido entre 5 y 500 μ , estando comprendido el espesor de la película b) de polímero fluorado en los mismos límites.

15 El procedimiento de preparación de las películas compuestas según el invento se caracteriza por el hecho de que consiste en tratar una película (denominada en lo sucesivo película primaria) constituida por una película de polímero fluorado en contacto por una de sus superficies con una superficie de una película de poliamida-imida que contiene al menos 1 % en peso de disolvente, con preferencia 5 a 35 %, consistiendo dicho tratamiento en que dicha película primaria, a la cual no se deja sufrir una contracción sustancial en una dirección cualquiera de su plano, es sometida a un estiramiento en al menos una dirección a una temperatura comprendida entre 100 y 350°C; después que la película así estirada es sometida a un tratamiento térmico complementario entre 100 y 350°C.

Los disolventes que entran en la composición de las películas de poliamida-imida de las películas primarias son disolventes orgánicos polares tales como N-metilpirrolidona, dimetilformamida, dimetilacetamida, dimetilsulfóxido y N-metilcaprolactama, siendo el disolvente preferido la N-metilpirrolidona.

La formación de la película primaria se obtiene por depósito de una película de poliamida-imida sobre una película de polímero fluorado, pudiendo prepararse previamente la película de poliamida-imida o pudiendo prepararse directamente sobre la película de polímero fluorado.

Según un primer procedimiento de preparación de la película primaria, la película de poliamida-imida depositada sobre la película de polímero fluorado se obtiene por tanto deslizando sobre esta última película (con preferencia sobre una superficie sometida a descargas eléctricas) una solución de poliamida-imida en un disolvente orgánico polar tal como uno de los enumerados anteriormente, por aplicación de las técnicas conocidas y en uso en este campo, y se procede a la evaporación del disolvente hasta obtener, como se indica más arriba, una película sólida de poliamida-imida depositada sobre una película de polímero fluorado, siendo el contenido en disolvente residual en la poliamida-imida superior a 1 %, con preferencia comprendido entre 5 y 35 %.

En cuanto a las soluciones de poliamida-imidas, pueden prepararse por aplicación de procedimientos tales como los que se describen en las patentes francesas 1 386 617 y 1 473 600 así como en la solicitud holandesa 68-10.941. Las soluciones así obtenidas pueden eventualmente ser a continuación diluidas o concentradas, según la viscosidad absoluta de

seada que se sitúa generalmente entre 500 y 2500 poises a 25°C.

Entre estas soluciones se da preferencia a aquellas cuya poli-
liamida-imida posee una viscosidad inherente comprendida en-
tre 0,8 y 1,8 dl/g (medida en solución a 0,5 % en N-metilpi-
5 rrolidona). Es conveniente preparar la poli-amida-imida en el
seno del disolvente que entra en la composición de la pelícu-
la de poli-amida-imida de la película primaria antes del esti-
ramiento. Se obtiene cómodamente una película primaria sóli-
da cuya película de poli-amida-imida responde a los criterios
10 definidos anteriormente, extendiendo la solución de poli-amida-
-imida en capa delgada sobre la película de polímero fluorado,
que a su vez reposa sobre un soporte, caldeando después el
conjunto, con preferencia en atmósfera ventilada, generalmen-
te entre 100 y 200°C, controlando regularmente la eliminación
15 del disolvente por evaporación.

Según un segundo procedimiento de preparación de la
película primaria, la película de poli-amida-imida que contie-
ne todavía disolvente residual es preparada previamente y des-
pués asociada a la película de polímero fluorado, por ejemplo
20 por prensado en caliente; la película de poli-amida-imida se
coloca en este caso sobre la superficie de polímero fluorado
que ha sufrido un tratamiento por descargas eléctricas. El
prensado en caliente se efectúa preferentemente por calandra-
do; la temperatura se halla generalmente comprendida entre 80
25 y 160°C, estando comprendida la presión entre 1 y 100 bares y
siendo la duración del prensado suficientemente corto para que
el contenido en disolvente de la poli-amida-imida en la pelícu-
la primaria sea superior a 1 %, con preferencia comprendido
entre 5 y 35 %.

30 El invento se refiere más particularmente al tratamien

to de películas primarias que comprenden una película de tri-
melamida-imida que se deriva por una parte de anhídrido tri-
mérico y por otra parte de diisocianato-4,4' difeniléter o
de diisocianato-4,4' difenilmetano.

5 El estirado al cual se someten las películas primarias
puede ser mono- o, con preferencia, bidireccional. Cuando
el estirado se opera en dos direcciones, se ejecutan con pre-
ferencia estas dos operaciones sucesivamente. El grado de
10 estirado en una dirección determinada, definido por la rela-
ción entre la dimensión de la película después del estirado
y la dimensión inicial en la dirección considerada, se selec-
ciona con preferencia entre 1,1 y 1,6. Aunque la velocidad
de estirado tenga poca influencia, se adoptan generalmente
15 velocidades comprendidas entre 10 % y 300 % por minuto y con
preferencia entre 10 % y 50 % por minuto, estando expresado
el porcentaje con relación a la dimensión inicial de la pelí-
cula en la dirección considerada.

Según la duración del secado en el curso de la prepa-
ración, la película de poliamida-imida puede tener conteni-
20 dos en disolvente residual bastante variables. Cuando el con-
tenido en disolvente residual está inicialmente comprendido
entre 20 y 30 %, la temperatura de estirado se halla preferen-
temente comprendida entre 150 y 230°C. Cuando el contenido
en disolvente residual es inicialmente del orden de 5 a 10 %,
25 la temperatura de estirado se halla preferentemente comprendi-
da entre aproximadamente 230 y 280°C.

Según una variante, se realiza el estirado en varias
etapas, a temperatura creciente de una etapa a la otra. Se
puede igualmente, entre dos etapas de estirado, proceder a un
30 primer tratamiento térmico en las condiciones definidas ante-

riormente; los diversos tratamientos térmicos son ejecutados con preferencia manteniendo bajo tensión la película tratada.

Los ejemplos siguientes dados a título no limitativo ilustran el invento y muestran la forma en que el mismo puede ponerse en práctica.

EJEMPLO 1

Se desliza una solución al 18 % en peso, en N-metilpirrolidona, de politrímelamida-imida obtenida a partir de anhídrido trimélico, y de diisocianato-4,4' difeniléter en proporciones equimolares en capa delgada (350 μ) sobre una película de 25 μ de espesor en copolímero de tetrafluoretileno y de hexafluorpropileno.

La superficie de la película de polímero fluorado sobre la cual se desliza la solución ha sufrido previamente un tratamiento por descargas eléctricas.

Se lleva entonces el conjunto a un recinto ventilado a 140°C durante 30 mn hasta la obtención de un porcentaje de disolvente residual de 30 %.

Una muestra cuadrada de 18 cm de lado de esta película primaria es colocada sobre un marco provisto de dos mordazas paralelas móviles unidas por intermedio de un tornillo que permite modificar su distancia sin alterar su paralelismo. Dos bordes opuestos de la muestra son sujetados cada uno en una de estas mordazas y los dos otros bordes se mantienen fijos por intermedio de pinzas solidarias de los dos lados correspondientes del marco.

El marco y la película primaria así ensamblados se colocan en un recinto ventilado mantenido a 150° y se imprime a las mordazas una separación en el plano de la película durante 30 s, alcanzando en este caso el grado de estirado 1,2.

La película se mantiene bajo tensión y se somete a un tratamiento térmico complementario, en principio a 150°C durante 15 mn, y después a 230°C durante 35 mn.

5 Se procede entonces a un segundo estirado bidireccional (grado: 1,1) a 230°C durante 30 s, y después, manteniéndola bajo tensión, a un segundo tratamiento térmico durante 25 mn a 300°C.

10 Tras el enfriamiento, la película compuesta posee un espesor de 40 μ , de los cuales 27 μ son para la película de poliamida-imida y 13 μ para el polímero fluorado.

Si se trata de separar una de otra estas dos películas se comprueba que la película de polímero fluorado se desgarrará antes de que se pueda obtener la separación de las dos películas.

15 EJEMPLO 2

Se prepara una película primaria por calandrado (90 bares; 100°C) de una película (25 μ de espesor) de copolímero tetrafluoretileno-hexafluorpropileno superpuesta a una película (55 μ de espesor) de politrímelamida-imida parecida a la del ejemplo 1, conteniendo esta última película también 30 % de N-metilpirrolidona. La superficie de la película de polímero fluorado en contacto con la otra película ha sufrido un tratamiento por descargas eléctricas.

25 Una muestra cuadrada de 18 cm de lado de esta primera película es estirada y tratada con el mismo equipo que en el ejemplo 1, siendo las condiciones particulares las siguientes:

- estirado (grado: 1,3) bidireccional durante 1 mn a 150°C en estufa ventilada,
- 30 - estirado (grado: 1,2) bidireccional durante 1 mn a 250°C,

- manteniéndose la película bajo tensión, tratamiento térmico a 250°C durante 10 mn y después a 300°C durante 10 mn.

Después del enfriamiento, la película compuesta tiene un espesor de 34 μ , de los cuales 23 μ son para la película de poliamida-imida y 11 μ son para la película de polímero fluorado. Presenta la misma solidez que la película compuesta del ejemplo 1.

EJEMPLO 3

Se prepara una película primaria por calandrado, bajo 90 bares a 100°C, de una película (13 μ de espesor) de copolímero tetrafluoretileno-hexafluorpropileno superpuesta a una película (37 μ de espesor de politrimelamida-imida semejante a la del ejemplo 1, conteniendo esta última película también 18 % de N-metilpirrolidona. Las dos superficies de la película de polímero fluorado sufren previamente un tratamiento por descargas eléctricas.

Se estira y se trata térmicamente con el mismo equipo que en el ejemplo 1 y en las condiciones siguientes:

- estirado (grado: 1,25) bidireccional durante 1 mn a 250°C,
- manteniéndose la película bajo tensión, tratamiento térmico idéntico al del ejemplo 2.

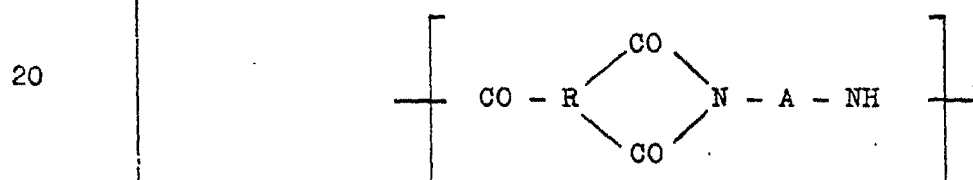
Tras el enfriamiento, la película compuesta posee un espesor de 28 μ de los cuales 20 μ son para la película de poliamida-imida y 8 μ para la película de polímero fluorado. Presenta la misma solidez que la película compuesta del ejemplo 1.

- N O T A -

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son

5 susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente, presentada en Francia, con fecha 8 de febrero de 1.974, bajo el número 74 04278, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR PELICULAS COMPUESTAS; caracterizándose por lo siguiente:

10 1ª.- Procedimiento para preparar películas compuestas, constituidas por al menos dos películas superpuestas cuyas superficies en contacto van soldadas una a la otra, estando constituida esencialmente una de estas películas por un copolímero de tetrafluoretileno y de hexafluorpropileno (denominado en lo sucesivo polímero fluorado) y estando esencialmente constituida la otra película por una poliamida-imida que comprende una sucesión de motivos de fórmula

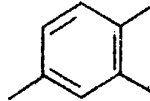


25 en la cual R representa un radical orgánico trivalente que comprende al menos dos átomos de carbono y A representa un radical divalente que contiene al menos un núcleo bencénico, presentando esta otra película una estructura esencialmente uniplanar axial; caracterizado porque comprende tratar una película primaria constituida por una película de polímero fluorado en contacto por una de sus superficies, con una superficie de una película

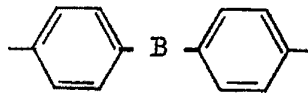
30

la de poliamida-imida que contiene al menos 1 % en peso de disolvente, consistiendo dicho tratamiento en que dicha película primaria, a la que se impide sufrir una concentración sustancial en una dirección cualquiera de su plano, se somete a un estirado en al menos una dirección, a una temperatura comprendida entre 100 y 350°C, y después la película así estirada se somete a un tratamiento térmico complementario entre 100 y 350°C.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque R tiene la fórmula:



3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque A es un radical m-fenileno, p-fenileno, p,p'-difenileno o tiene por fórmula:



en donde B puede representar un agrupamiento divalente tal como -O-, -CH₂-, -C(CH₃)₂-, -SO₂-, -N=N-.

4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el grado de estirado se halla comprendido entre 1,1 y 1,6.

5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la película de poliamida-imida de la película primaria contiene de 5 % a 35 % en peso de disolvente.

6.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque la poliamida-imida se deriva de anhídrido trimélico y de diisocianato-4,4' difeniléter o de

diisocianato-4,4' difenilmetano y el disolvente es N-metilpirrolidona.

5 7.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque la película primaria se obtiene por deslizamiento de una solución de poliamida-imida sobre una película de polímero fluorado y después por evaporación incompleta del disolvente de esta solución.

10 8.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque la película primaria se obtiene por calandrado de una película de poliamida-imida u de una película de polímero fluorado.

15 9.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque la superficie de la película de polímero fluorado en contacto con la poliamida-imida ha sido previamente sometida a un tratamiento por descargas eléctricas.

20 10.- Procedimiento para preparar películas compuestas, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 14 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid

- 7 FEB. 1975

RHONE-POULENC INDUSTRIES.

L. GÓMEZ ACEDO Y MUÑOZ
S. S. Firmado: L. Góme Acedo